

Amelie Majorin

Sähköiset menetelmät teknisten rasvojen puhdistukseen

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Insinöörityö
18.4.2011

| | |
|--|---|
| Tekijä Otsikko | Amelie Majorin Sähköiset menetelmät teknisten rasvojen puhdistukseen |
| Sivumäärä Aika | 35 sivua + 1 liite 18.4.2011 |
| Tutkinto | Insinööri (AMK) |
| Koulutusohjelma | Kemiantekniikan koulutusohjelma |
| Suuntautumisvaihtoehto | Prosessi- ja ympäristötekniikka |
| Ohjaajat | Steering Manager, Licensor Services Juha Solantie Yliopettaja Marja-Terttu Huttu |
| <p>Insinööriyön tarkoituksena oli selvittää, pystytäänkö tekninen rasva puhdistamaan sähköisen menetelmän avulla ja minkälaisella laitteella tämä silloin toteutettaisiin.</p> <p>Selvitys tehtiin kirjallisuushaun avulla, joka kattoi Metropolia Ammattikorkeakoulun kirjaston aineistoja ja verkkoaineistot.</p> <p>Tuloksista ilmeni, että tekninen rasva ja vesi voitiin erottaa toisistaan sähköistä menetelmää käyttäen. Se, miten menetelmät vaikuttavat epäpuhtauksiin, kuten esimerkiksi metalleihin, ei kuitenkaan selvinnyt kirjallisuushaun tuloksista. Näin ollen selvitystä pitäisi jatkaa kokeellisella osalla, jossa tutkittaisiin sähkökentän vaikutusta epäpuhtauksiin.</p> | |
| Avainsanat | emulsio, stabilointimenetelmät, hajotusmenetelmät |

| | |
|---|--|
| Author Title | Amelie Majorin Electrical methods for purification of technical fats |
| Number of Pages Date | 35 pages + 1 appendices 18 April 2011 |
| Degree | Bachelor of Engineering |
| Degree Programme | Chemical Engineering |
| Specialisation option | Process- and Environmental Engineering |
| Instructors | Juha Solantie, Steering Manager, Licensor Services Marja-Terttu Huttu, Lecturer |
| <p>The purpose of this Bachelor's thesis project was to find out if technical fat could be purified by means of electrical methods and, if so, in what kind of device the purification would be performed in.</p> <p>The project was carried out as a literature search that included library (Metropolia University of applied science) and internet literatures.</p> <p>The results showed that technical fat could be separated from water by electrical methods. Nevertheless, it did not become evident from the literature in which way the methods affected the contaminants. Thus, the survey conducted during this thesis project should be complemented with an experimental part in which it would be determined how the electrical field would affect the contaminants.</p> | |
| Keywords | emulsion, stabilisation methods, demulsification methods |

Sisällys

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Johdanto | 1 |
| 2 | Neste Oil | 2 |
| 3 | Biodieselprosessin kuvaus | 3 |
| 3.1 | Lainsäädäntö | 3 |
| 3.2 | Ensimmäisen sukupolven biodiesel | 3 |
| 3.3 | Toisen sukupolven biodiesel | 4 |
| 4 | Emulsiot | 7 |
| 4.1 | Emulsion määritelmä | 7 |
| 4.2 | Emulsion stabiloituminen | 7 |
| 4.2.1 | Stabilointimekanismien esittely | 7 |
| 4.2.2 | Gibbs-Marangoni-stabiloituminen | 8 |
| 4.2.3 | Steerinen stabiloituminen | 9 |
| 4.2.4 | Jäykän kalvon muodostuminen | 9 |
| 4.3 | Emulsion hajotus | 10 |
| 4.3.1 | Hajotusmenetelmien esittely | 10 |
| 4.3.2 | Ostwald ripening – pisaroiden kasvu | 11 |
| 4.3.3 | Pisaroiden yhdistyminen | 12 |
| 4.3.4 | Pisaroiden nouseminen ja sedimentaatio | 12 |
| 4.4 | Faasi-inversio | 14 |
| 5 | Emulsioiden nykyiset hajotusmenetelmät | 16 |
| 6 | Emulsioiden uudet hajotusmenetelmät | 22 |
| 6.1 | Uusien menetelmien esittely | 22 |
| 6.2 | Sähkökentän ja keskipakovoiman yhdistelmä | 22 |
| 6.3 | Sähkökentän ja membraanin yhdistelmä | 24 |
| 6.4 | Ultraääniaaltosäteilytyksen ja nykyisen hajotusmenetelmän yhdistelmä | 26 |
| 6.5 | Mikroaaltosäteilytyksen ja nykyisen hajotusmenetelmän yhdistelmä | 28 |
| 7 | Yhteenveto | 31 |
| | Lähteet | 32 |

Liitteet

Liite 1. Testauslaitteistojen valmistajia

1 Johdanto

Tämä insinööriö on tehty Neste Oil Oyj:lle. Työn tarkoituksena on selvittää, pystytäänkö tekninen rasva puhdistamaan sähköisen menetelmän avulla ja minkälaisella laitteella tämä silloin toteutetaan. Selvitys tehdään kirjallisuushaun avulla, joka kattaa Metropolia Ammattikorkeakoulun kirjaston aineistoja ja verkkoaineistot.

Teknisellä rasvalla tarkoitetaan toisen sukupolven biodieselprosessin raaka-aineita, jotka voivat olla sekä kasvi- että eläinperäisiä öljyjä tai rasvoja.

Työ on toimeksiantajalle tärkeä, sillä epäpuhtaudet öljy- ja rasvasyötössä aiheuttavat haittaa myöhemmälle prosessille. Tämä johtaa tappioihin, joita voitaisiin vähentää puhtaamman öljy- ja rasvasyötön avulla.

2 Neste Oil

1940-luvulla syntyi ajatus siitä, että Suomeen rakennettaisiin öljynjalostamo. Joulukuussa 1954 syntyi Suomen eduskunnassa rakennuspäätös Naantalın jalostamosta, ja jalostamo käynnistyi heinäkuussa 1957. Öljytuotteiden kulutus kasvoi nopeasti, ja näin rakennuspäätös Suomen toisesta jalostamosta syntyi. Porvoon jalostamo käynnistyi Kilpilahdessa 1965. [1.]

Neste Oil Oyj on jalostus- ja markkinointiyhtiö, joka keskittyy korkealaatuisiin puh-
taamman liikenteen polttoaineisiin. Maailmanlaajuisesti Neste Oil:lla on toimintaa noin
kymmenessä maassa, Pohjoismaat ja Itämeren alue liiketoiminnan painopistealueena.
Öljynjalostamot sijaitsevat Naantalissa ja Porvoossa, ja niiden yhteenlaskettu raakaöl-
jyn jalostuskapasiteetti on noin 260 000 tynnyriä päivässä. Yhtiön liikevaihto oli vuonna
2010 noin 12 miljardia euroa ja työntekijöiden lukumäärä noin 5 000 henkilöä. Yhtiön
pääkonttori sijaitsee Espoossa. Tuotteisiin kuuluvat muun muassa polttoöljyt ja perus-
öljyt, voiteluaineet, dieselpolttoaineet, lentopolttoaineet, bensiinikomponentit, liuotti-
met sekä nestekaasut. [2, 3, 4.]

Neste Oil käynnisti ensimmäisen NExBTL-laitoksensa Porvoossa vuonna 2007 ja toisen
2009. Laitosten yhteenlaskettu kapasiteetti vuonna 2009 oli 219 000 tonnia uusiutuvaa
dieseliä. Lisäksi Singaporen NExBTL-laitos käynnisti toimintansa vuoden 2010 lopulla ja
sen tuotantokapasiteetti on 800 000 tonnia vuodessa. [5, 6.]

3 Biodieselprosessin kuvaus

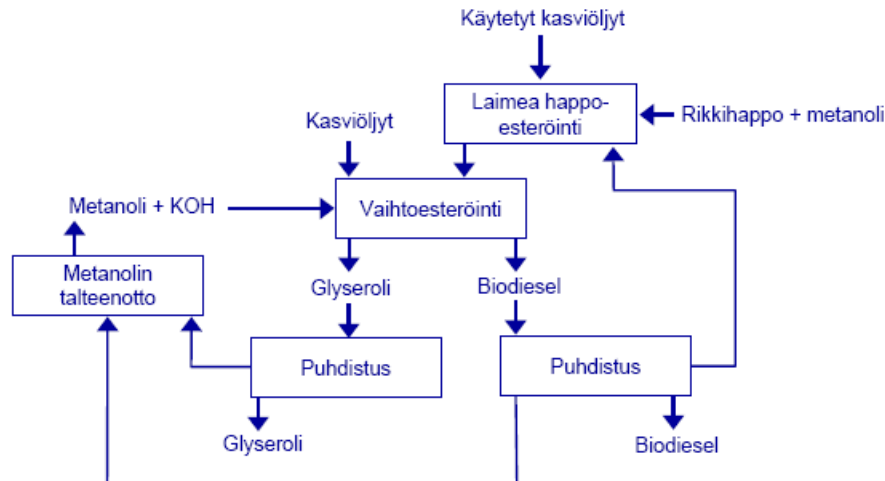
3.1 Lainsäädäntö

Euroopan unionin uusiutuvan energian direktiivissä (2009/28/EY) säädetään sitovat tavoitteet uusiutuvista lähteistä peräisin olevalle energialle. Direktiivin mukaan jokaisen jäsenvaltion on saavutettava yksittäiset tavoitteensa, joiden mukaan määrätty osa energian kokonaiskulutuksesta on katettava uusiutuvalla energialla vuoteen 2020 mennessä. Liikennealalla katettava osuus on 10 %, joka voidaan saavuttaa esimerkiksi biopolttoaineiden avulla. [7.]

Lisäksi EU:n komissio on vuonna 2000 julkaissut vihreän kirjan Euroopan energiahuoltostrategiasta, jossa liikenteen osalta on asetettu tavoitteeksi saavuttaa vuonna 2020 liikenteen vaihtoehtoisilla polttoaineilla 20 %:n osuus tieliikenteen polttoainekulutuksesta [8, s. 33].

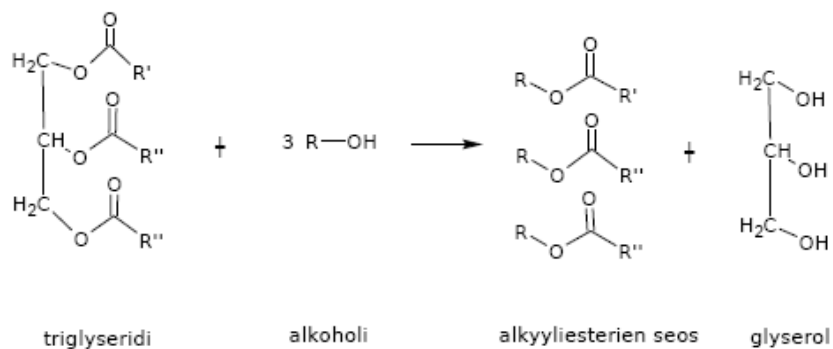
3.2 Ensimmäisen sukupolven biodiesel

Niin sanottu ensimmäisen sukupolven biodiesel valmistetaan vaihtoesteröimällä kasviöljyt alkoholin kanssa. Kasviöljyinä voidaan käyttää esimerkiksi rypsiä, rapsia, auringonkukkaöljyä tai soijaöljyä. Metanolia käytetään yleensä alkoholina, jolloin kasviöljyjen rasvahapot ja metanoli reagoivat muodostaen rasvahappojen metyyliestereitä (FAME) eli biodieseliä. Sivutuotteena saadaan glyserolia. Vaihtoesteröintiprosessi on esitetty kuvassa 1. [8, s. 51-53; 9.]



Kuva 1. Lohkokaavio vaihtoesteröintiprosessista [8, s. 53].

Vaihtoesteröintiprosessin yksinkertaistettu reaktiokaava on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Triglyseridin vaihtoesteröinti [10, s. 15].

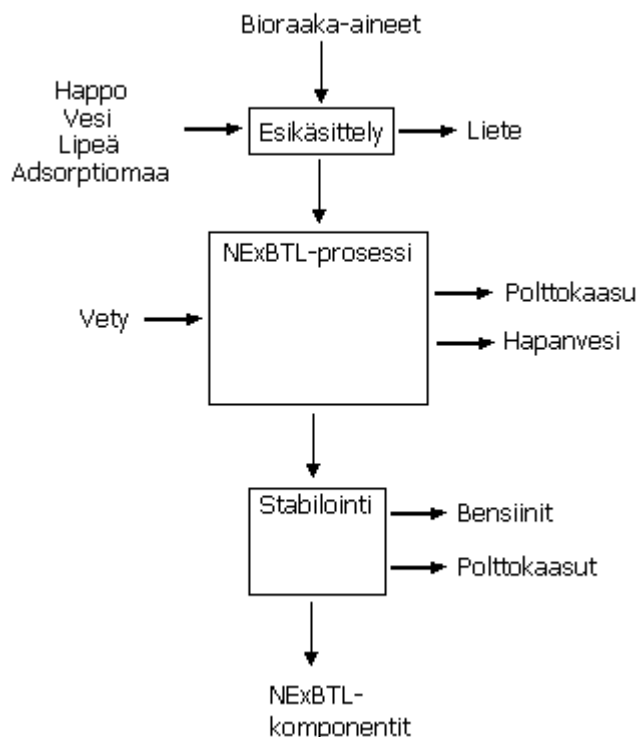
Ensimmäisen sukupolven biodiesel ei enää kelpaa suurina pitoisuuksina uusien dieselmoottoreiden voimanlähteeksi. Tämä johtuu siitä, että esteröintiprosessi jättää polttoaineeseen happea ja tiettyjä epäpuhtauksia. Lisäksi esteröity biodiesel on kemiallisesti erilaista verrattuna raakaöljystä jalostettuun polttoaineeseen ja näin ollen biodiesel esimerkiksi pilaantuu helposti sekä pilaa voiteluöljyn joutuessaan sen sekaan. [11.]

3.3 Toisen sukupolven biodiesel

Niin sanotut toisen sukupolven biodieselit ovat vetykäsittelyprosessilla, muun muassa NExBTL, tai kaasuuntumisella ja Fischer-Tropsch-prosessilla (BTL), valmistettuja biodieseileitä [9].

Vetykäsittelyä käyttävässä prosessissa on neljä vaihetta. Ensimmäinen vaihe on esikäsitteily, jossa pääasiassa poistetaan epäpuhtauksia öljystä tai rasvasta. Epäpuhtaudet koostuvat muun muassa metalleista ja fosforista. Esikäsitteily käsittää lähtöaineista riippuen yhden tai kaksi vaihetta. Ensimmäinen vaihe on niin sanottu degumming-vaihe, jossa rasvasyöttöön lisätään happoa, emästä ja vettä. Tämän jälkeen seosta sekoitetaan ja lopuksi vesipitoinen liete erotetaan linkoamalla. Seuraavaksi rasvafaasi siirtyy bleaching-vaiheeseen, jossa siihen lisätään happoa sekä adsorbenttia. Adsorption jälkeen seos lämmitetään, kuivataan ja suodatetaan. [12; 13, s. 5-7.]

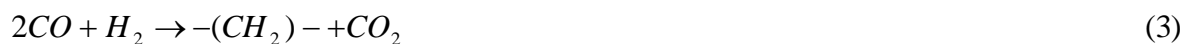
Toinen vaihe on vetykäsittely. Vetykäsittely-yksikössä rasvamolekyylit vedytetään n-parafiineiksi. Kolmas vaihe on isomerointi, jossa n-parafiinin molekyylirakennetta käsitellään sopivan katalyytin avulla siten, että hiilen kokonaismäärä säilyy suurena ja hiilivetyketjuun syntyy metyylihaaroja sopiviin paikkoihin. Näin biodiesel saa hyviä kylmäominaisuuksia. Neljännessä vaiheessa tapahtuu stabilointi, jossa tuote stripataan höyryllä ja lopuksi vesi erotetaan tuotteesta. NExBTL-prosessi on esitetty kuvassa 3. [12; 13, s. 5-7.]



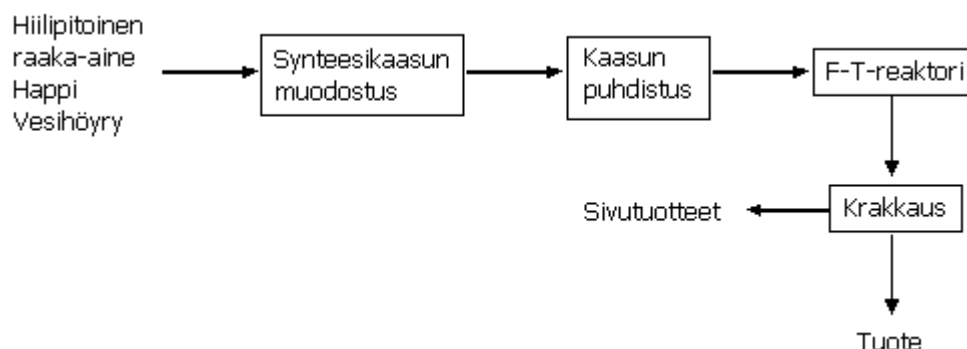
Kuva 3. Lohkokaavio NExBTL-prosessista [14].

Kaasuuntumisella ja Fischer-Tropsch-prosessilla eli BTL-prosessilla valmistetut biodieselit ovat niin sanottuja synteetikaasupohjaisia tuotteita. Raaka-aineena toimii biomassa, joka voi olla esimerkiksi puuainesta, maatalousjätettä tai kasveja. Prosessia varten raaka-aine jauhetaan sekä kuivataan, minkä jälkeen siitä muodostetaan pellettejä. Prosessissa pelleteistä valmistetaan ensin termisesti kaasuttamalla synteetikaasuseosta, jonka pääkomponentteja ovat hiilimonoksidi ja vety. Synteetikaasuseos sisältää monia epäpuhtauksia, kuten aromaatteja, typpiyhdisteitä ja rikkivetyä. Orgaaniset kontaminantit voidaan poistaa pesemällä tai krakkauksella, ja muut epäpuhtaudet poistetaan yleisillä kaasunpuhdistustekniikoilla. [8, s. 55-56; 15, s. 5-6.]

Puhdistuksen jälkeen synteetikaasuseos siirtyy reaktoriin, jossa hiilimonoksidi ja vety reagoivat eksotermisesti muodostaen pääasiassa alifaattisia hiilivetyjä alla olevien reaktioyhtälöiden mukaisesti [15, s. 3].



Katalyyttinä voidaan käyttää kobolttia tai rautaa. Reaktioita ohjataan muun muassa lämpötilan ja paineen avulla pitkäketjuisten parafiinien suuntaan, jotka jälkikäsittelyvaiheessa katkotaan vetykrakkauksen avulla halutun mittaisiksi. Näin meneteltäessä dieselin saanto paranee. BTL-prosessi on esitetty kuvassa 4. [15, s. 3, 6.]



Kuva 4. Lohkokaavio synteetikaasupohjaisen polttoaineen valmistusprosessista [15, s. 5].

BTL-prosessia vastaavia tuotantoprosessia ovat GTL-prosessi (gas to liquids) ja CTL-prosessi (coal to liquids), joissa raaka-aineina käytetään biomassan sijasta maakaasua tai kivihiihtä. [15, s. 6.]

4 Emulsiot

4.1 Emulsion määritelmä

Yleensä liuos luokitellaan kolloidiseksi dispersioksi, kun siinä on partikkeleita tai pisaroita, joiden koko on suurempi kuin noin 1 nm ja pienempi kuin noin 1 μm . Nämä dispersiot luokitellaan emulsioiksi, kun nestefaasi on dispergoitunut toiseen nesteeseen. Dispergoituneen faasin ollessa vesi ja jatkuvan faasin ollessa öljy seosta kutsutaan vesi-öljyssä emulsioksi (w/o), ja vastaavasti dispergoituneen faasin ollessa öljy ja jatkuvan faasi ollessa vesi seosta kutsutaan öljy-vedessä emulsioksi (o/w). Emulsiot voidaan luokitella dispergoituneiden pisaroiden kokojen mukaan mikro- tai makroemulsioiksi. Mikroemulsioiden pisaroiden keskivertokoot ovat pienempiä kuin 300 nanometriä ja makroemulsioiden välillä 0,1–50 mikrometriä. Mikroemulsiot ovat termodynaamisesti stabiileja emulsioita, kun taas makroemulsiot ovat ainoastaan kineettisesti stabiileja. [16, s. 8; 17, s. 205; 18, s.53.]

Makroemulsiot omaavat minimaalisen termofysikaalisen stabiilisuuden, joka johtuu emulsion perusparametrien jatkuvasta muutoksesta. Perusparametrit, pääasiassa dispersioaste ja dispergoituneen faasin tasainen jakauma jatkuvaan faasiin, muuttuvat ajan kuluessa. Tämä johtaa siihen, että dispergoituneen faasin tulisi joko koaguloitua tai erottua liuksesta, aiheuttaen lopulta emulsion hajoamisen. Erilaisilla emulsioilla on erilaiset stabilointimekanismit, joita ei vielä täysin ymmärretä eikä kaikkien aiheuttajaa ole tunnistettu. Näin ollen emulsioiden stabiilisuus on monimutkainen aihe, joka vaatii vielä tutkimista. [16, s. 8, 10; 17, s. 205.]

Seuraavassa tarkastelen ainoastaan vesi-öljyssä ja öljy-vedessä emulsioiden stabilointia ja hajotusta. Moninkertaiset seokset, kuten öljy-vedessä emulsio, jossa öljypisaroiden sisällä on vettä, jäävät tämän tarkastelun ulkopuolelle.

4.2 Emulsion stabiloituminen

4.2.1 Stabilointimekanismien esittely

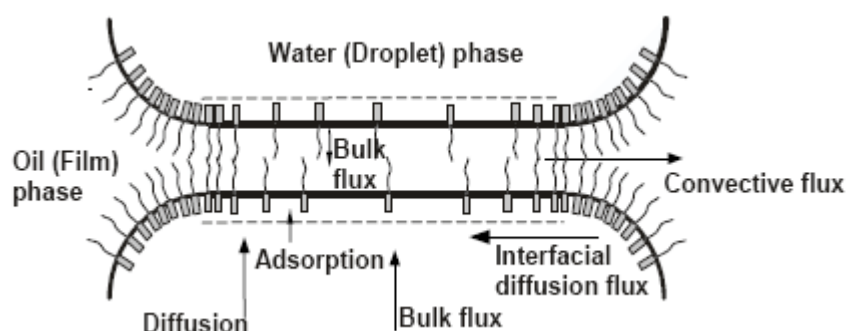
Jotta stabiili emulsio muodostuisi, vaaditaan kolmen perusehdon täyttymistä. Liuosten on oltava toisiinsa liukenemattomia, pinta-aktiivisia aineita tulee esiintyä ja on käytettävä riittävää sekoitusta (tai muuta vastaavaa), jotta toinen liuoksista dispergoituu toiseen. [19, s. 500.]

Pinta-aktiivisiksi aineiksi kutsutaan aineita, jotka ovat amfipaattisia molekyylejä eli joilla on hydrofiilinen ja hydrofobinen ryhmä. Sekoitettaessa pinta-aktiivisia aineita vesi-öljy seokseen muodostuva seos, öljy-vedessä tai vesi-öljyssä, määrätty hydrofobisen-lipofiilisen tasapainon perusteella, kuten Bancroftin sääntö toteaa. Bancroftin säännön mukaan faasi, johon pinta-aktiivinen aine on liukenevin, muodostaa jatkuvan faasin. Myös muut tekijät, kuten pinta-aktiivisten aineiden konsentraatio, öljyn sekä veden määrä, vaikuttavat muodostuvaan systeemiin. [16, s. 11; 20.]

Pisaroiden ollessa täysin dispergoituneina pinta-aktiiviset aineet liikkuvat kohti faasien rajapintaa. Ne voivat estää pisaroiden rikkoutumisen Gibbs-Marangoni-stabiloitumisella, steerisellä stabiloitumisella tai jäykän kalvon muodostamisella. [16, s. 11-12.]

4.2.2 Gibbs-Marangoni-stabiloituminen

Emulsion stabilointi Gibbs-Marangoni-vaikutuksella perustuu jatkuvan faasin poistumisen estämiseen vastakkain olevien pisaroiden väliltä. Stabilointimekanismi on esitetty kuvassa 5. [16, s. 12.]



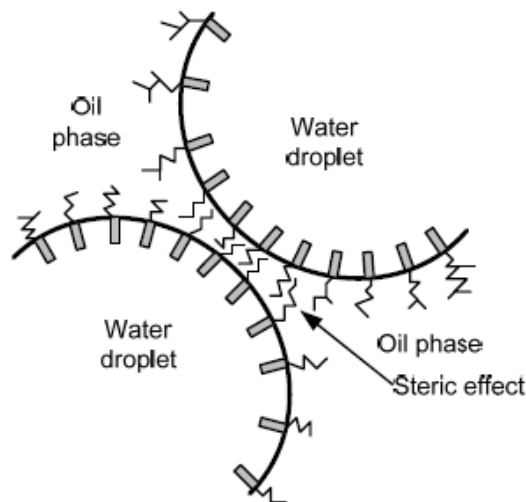
Kuva 5. Gibbs-Marangoni-stabiloituminen [22, s. 5].

Kahden pisaran lähestyessä toisiaan niiden pinnat lopulta muodostavat samansuuntaisen tason ja väliin jäävä nestekalvo yrittää poistua, aiheuttaen ulospäin suuntautuvan konvektiovirtauksen. Tämä virtaus vetää pinta-aktiivisia aineita pisaran reunoille, jättä-

en keskelle alueen, jossa on alhainen pinta-aktiivisten aineiden konsentraatio. Tämä synnyttää rajapintaa myöten kulkevan epäsuotuisan rajapintajännitysgradientin. Sen poistamiseksi pinta-aktiivisten aineiden diffuusiovirtaus, jossa molekyylit pyrkivät siirtymään väkevämmästä laimeampaan pitoisuuteen, kulkeutuu vastakkaiseen suuntaan konvektiovirtaukseen nähden. [16, s. 12-13; 21.]

4.2.3 Steerinen stabiloituminen

Steerisessä stabiloitumisessa pinta-aktiiviset aineet muodostavat niin sanotun suojaavan kerroksen dispergoituneen pisaran ympärille. Stabilointimekanismi on esitetty kuvassa 6. [16, s. 12.]

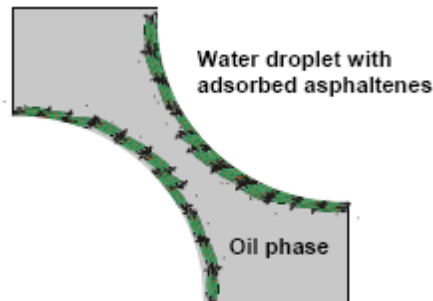


Kuva 6. Steerinen stabiloituminen [16, s. 12].

Veden ollessa dispergoitunut faasi steerinen stabiloituminen tapahtuu seuraavanlaisesti. Kun pinta-aktiiviset aineet ovat siirtyneet faasien rajapintaan, niiden polaarinen ominaisuus ja lopulta vetysidosten muodostuminen aiheuttavat hydrofobisen ryhmän työntymisen öljyfaasiin ja hydrofiilisen ryhmän pysymisen vesifaasissa. Näin ollen pinta-aktiivisten aineiden adsorboituneet hydrofobiset "hännät" estävät pisaroiden kosketuksen ja niiden yhdistymisen kahden pisaran kohdatessa. [16, s. 12.]

4.2.4 Jäykän kalvon muodostuminen

Jäykän kalvon muodostuminen on yleistä raakaöljy-vesiseoksissa. Se muistuttaa hie-
man steeristä stabiloitumista, sillä tässäkin tapauksessa pisaroiden kosketus estyy suo-
jaavan kerroksen avulla. Stabilointimekanismi on esitetty kuvassa 7.



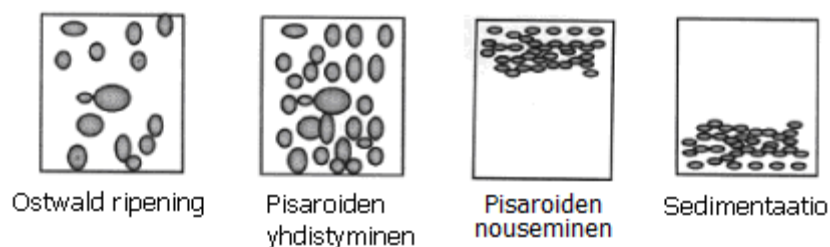
Kuva 7. Raakaöljy-vesi –seos, jossa jäykkä kalvo on muodostunut vesipisaran pintaan [22, s. 5].

Dispergoituneen pisaran pintaan adsorboituu materiaalikerros, joka omaa korkean
jäykkyyden ja elastisuuden. Tämä kerros muodostaa niin sanotun suojakalvon, joka
estää pisaroiden kosketuksen ja yhdistymisen. Raakaöljy-vesiseoksissa asfalteeniko-
kumat siirtyvät öljyfaasista faasien rajapintaan ja toimivat suojakalvona. [16, s. 13.]

4.3 Emulsion hajotus

4.3.1 Hajotusmenetelmien esittely

On tehty paljon kokeellista ja teoreettista työtä liittyen emulsioiden stabiilisuuteen.
Stabiilisuuteen ja hajoamiseen johtavissa mekanismeissa on kuitenkin vielä joitakin
epäselvyyksiä ja ne vaativat lisätutkimuksia, jotta niitä ymmärrettäisiin paremmin. Ha-
joamismekanismit on esitetty kuvassa 8. [16, s. 13-14.]



Kuva 8. Emulsioiden hajoamiseen johtavat hypoteettiset mekanismit [23, s. 76].

Hypoteettiset hajoamismekanismit ovat Ostwald ripening, pisaroiden yhdistyminen ja pisaroiden nouseminen tai sedimentaatio [16, s. 13-15].

4.3.2 Ostwald ripening – pisaroiden kasvu

Ostwald ripening on pisaroiden kasvuprosessi, jossa suuret pisarat kasvavat pienten pisaroiden kustannuksella. Pisaroiden koko pienenee ja liukenemista tapahtuu, mikäli niiden konsentraatiot ovat kylläisyysarvon alapuolella. Pisaroiden koko kasvaa, mikäli jatkuva faasi on joissain määrin ylikylläinen dispergoituneeseen aineeseen. Tämä johtuu siitä, että kemiallinen potentiaali on suurempi pisaroissa, joilla on suurempi rajapintakaarevuus. [24, s. 10-11.]

Ostwald ripening -ilmiötä esiintyy, kun dispergoituneella faasilla on rajallinen liukenevuus jatkuvaan faasiin ja mikäli se kykenee liikkumaan erikokoisten pisaroiden välillä. Jos pisaroiden volyymit ovat suuret, kasvuprosessi nopeutuu, sillä vaihto pisaroiden välillä helpottuu. [16, s.14.; 24, s. 10.]

Mikäli halutaan laskennallisesti selvittää, mitä pisaran säteelle tapahtuu, voidaan esimerkiksi LSW-teorian (Lifshitz-Slyozov-Wagner) avulla laskea niin sanottu kriittinen säde, jonka avulla voidaan päätellä, kasvaako vai pieneneekö pisaran säde. Tätä teoriaa voidaan soveltaa silloin, kun rajapintailmiö rajoittaa ainemäärän siirtoa, eli pisaroiden kasvua tai pienenemistä. Teoriassa on myös tehty tiettyjä olettamuksia, esimerkiksi että ainemäärän siirtonopeutta rajoittava tekijä on dispergoituneen faasin diffuusio, pisarat ovat pallonmuotoisia sekä rajatussa tilassa ja emulsio on laimea. Kriittinen säde a_c lasketaan kaavasta

$$a_c = \frac{\frac{2\sigma v_m}{RT}}{\ln\left(\frac{c_B}{c_{sat}^\circ}\right)}, \quad (4)$$

jossa σ on rajapintajännitys, v_m on dispergoituneen faasin molaarinen volyymi, R on moolinen kaasuvakio, T on absoluuttinen lämpötila, c_B on jatkuvan faasin konsentraatio ja c_{sat}° on tasapainossa olevan puhtaan dispergoituneen faasin liukenemiskapasiteetti

jatkuvaan faasiin niiden kohdatessa ja vastakkaisten rajapintojen ollessa litteitä. Mikäli pisaran säde on suurempi kuin kriittinen säde, tapahtuu kasvua, ja vastaavasti, mikäli pisaran säde on pienempi, tapahtuu pienentymistä. [24, s. 58.]

4.3.3 Pisaroiden yhdistyminen

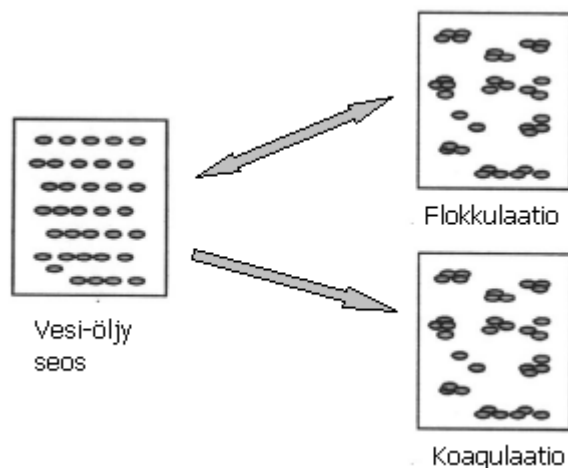
Esitän seuraavaksi suosituimman teorian siitä, miten pisaroiden yhdistyminen tapahtuu. Pisaroiden yhdistyminen on kolmevaiheinen prosessi, jossa kaksi pisaraa yhdistyy yhdeksi suuremmaksi pisaraksi. Ensimmäisessä vaiheessa pisarat lähestyvät toisiaan jättäen väliinsä ohuen jatkuvan faasin kalvon, joka toisessa vaiheessa pyrkii ohenemaan rajapinta-alan vähentämiseksi. Pisaroiden liikkumisen, lähestymisen ja törmäyksen voivat aiheuttaa jatkuvan faasin heilahteleva turbulenttinen virtaus, pisaran oma liike (nopeusgradientti), pyörteen aiheuttama sieppaaminen, pisaran nostovoima ja vanaveden liike. Ohenemisasteeseen vaikuttavat kapillaari- ja irtaantumispaine. Oheneminen voi myös viivästyä, johtuen Gibbs-Marangoni vaikutuksesta, mikäli pinta-aktiivisia aineita esiintyy. Viimeisessä vaiheessa pisaroiden välissä oleva kalvo hajoaa ja pisarat yhdistyvät. Pisaroiden yhdistymisasteeseen vaikuttavat parametrit, kuten jatkuvan faasin viskositeetti, lämpötila ja pisarakoko. [16, s. 14-15; 25, s.2852-2856.]

Monia teorioita on esitetty siitä, mikä johtaa kalvon hajoamiseen. Yleensä esitetään kolme eri teoriaa, joista suosituin on niin sanottu kalvon ohenemismalli (film drainage model), jonka Shinnar ja Church esittivät jo vuonna 1960. Heidän mukaansa kalvon hajoaminen johtuu pisaroiden välisistä vetovoimista, jotka pääasiassa ovat luonteeltaan molekyylisiä. Howarth esitti vuonna 1964 teorian, jonka mukaan kalvon hajoaminen ei riipu pisaroiden välisistä vetovoimista, vaan törmäysvoimasta. Hänen mukaansa välitön yhdistyminen ilman kalvon muodostumista ja ohenemista tapahtuu, kun toisiaan lähestyvien pisaroiden vauhti ylittää kriittisen arvon. Lehr ynnä muut (2002) sekä Lehr ja Mewes (1999) ovat esittäneet viimeisimmän teorian. He esittivät niin sanotun kriittisen lähestymisnopeuden mallin, joka on empiirinen teoria. Se perustuu Doubliezin ja Duineveldin tekemiin kokeellisiin havaintoihin, jossa alhaiset lähestymisnopeudet johtavat suuriin yhdistymismääriin. [25, s. 2852.]

4.3.4 Pisaroiden nouseminen ja sedimentaatio

Pisaroiden nousemisessa ja sedimentaatiossa emulsioiden pisarakokojen on oltava suurempia kuin yksi mikrometri, sillä emulsioissa, joilla on pieni pisarakoko, ei herkästi tapahdu pisaroiden nousemista tai sedimentoitumista. Emulsioiden pisarakokojen ollessa suurempia kuin pari mikrometriä Brownin liike ei enää dominoi painovoiman vaikutusta. Brownin liikkeellä tarkoitetaan suspendoituneiden partikkeleiden epäsäännöllistä ja jatkuvaa liikettä nesteessä tai kaasussa. Näin ollen suurin osa dispergoituneista pisaroista on ajan myötä tiheydensä perusteella joko sedimentoitunut tai noussut. Pisaroita toisistaan erottavat kalvot hajoavat myös ajan myötä. [16, s. 15; 26.]

Mikäli kerääntymistä esiintyy, tämä prosessi kiihtyy. Se johtuu siitä, että kerääntymisessä syntyneet flokit ja koagulaatit omaavat suuremman koon. Kerääntymisessä dispergoituneet pisarat muodostavat kasaumia. Tämä aiheutuu läheisten pisaroiden välisistä veto- ja hylkimisvoimista. Voiteluteoria (DLVO) esittää, että vetovoimat johtuvat pitkän matkan London-van der Waalsin voimista ja hylkimisvoimat elektrostaattisista voimista, jotka puolestaan johtuvat kahden varautuneen pinnan sähköisten kaksoiskerrosten päällekkäisyydestä. Koagulaatteja syntyy, kun vetovoimat dominoivat aiheuttaen peruuttamattoman keräytymän, ja vastaavasti flokkeja syntyy voimien aiheuttaessa palautuvan keräytymän. Flokkulaatio ja koagulaatio on esitetty kuvassa 9. [16, s.15; 24, s. 14-16.]



Kuva 9. Flokkulaatio ja koagulaatio [23, s. 76].

Dispergoituneen pisaran sedimentaationopeus v_s voidaan määrittää newtonilaisessa fluidissa Stokesin lain avulla:

$$v_s = \frac{(\rho_s - \rho)gd_p^2}{18\eta}, \quad (5)$$

jossa ρ_s on dispergoituneen faasin tiheys, ρ on jatkuvan faasin tiheys, d_p on partikkelin halkaisija, η on jatkuvan faasin dynaaminen viskositeetti ja g on putoamiskiihtyvyys.

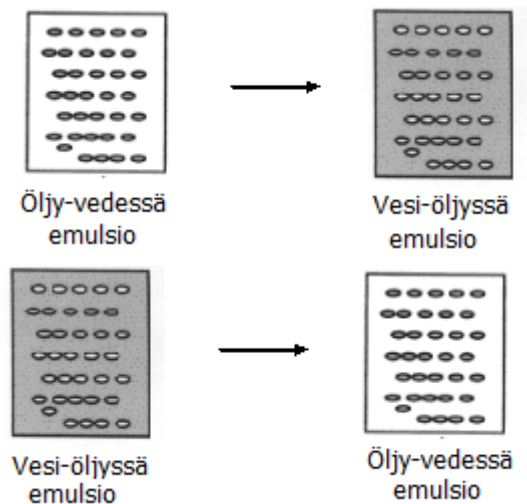
Kaava 5 on voimassa, kun Reynoldin luku

$$\text{Re} = \frac{\rho v_s d_p}{\eta} \quad (6)$$

on pienempi kuin 0,2. Mikäli jatkuvan faasin tiheys on suurempi kuin dispergoituneen faasin tiheys, pisarat nousevat, ja vastaavasti, mikäli jatkuvan faasin tiheys on pienempi, pisarat sedimentoituvat. [24, s. 11-12; 27.]

4.4 Faasi-inversio

Emulsion faasi-inversio tarkoittaa tapahtumaa, jossa sekoitusvaiheessa oleva emulsio yllättäen muuttaa morfologiaansa eli seos vaihtuu. Faasi-inversio on esitetty kuvassa 10 [28, s. 55.]



Kuva 10. Faasi-inversio [23, s. 76].

Faasi-inversiota on tutkittu paljon, mutta yhtenäistä teoriaa siitä, milloin se tapahtuu tai minkä sen aiheuttaa, ei ole. Kirjallisuudessa on muun muassa esitetty faasi-inversioon johtavia sekoitusaikoja, jotka ovat vaihdelleet sekunneista tunteihin, ja kak-

soisemulsion eli jatkuvan faasin pisaroiden esiintymistä koteloituna dispergoituneeseen faasiin ilmenemistä tai sen puuttumista ennen faasi-inversiota. [28, s. 56.]

Yleisesti emulsioiden faasi-inversiossa esiintyy kaksi mekanismia. Faasi-inversiota voi tapahtua, mikäli emulsioon lisätään dispergoituneen faasin tilavuutta tarpeeksi. Tällöin sitä kutsutaan katastrofi-inversioksi, sillä tapahtuma ilmenee yllättäen ja se johtuu vähittäin muuttuvista olosuhteista. Faasi-inversio voi myös tapahtua muuttuvien tekijöiden, kuten lämpötilan, orgaanisen faasin polaarisuuden ja vesifaasin suolapitoisuuden johdosta. Nämä puolestaan vaikuttavat emulgaattorin levinneisyyteen. Tätä kutsutaan siirtymävaiheinversioksi. Lisäksi faasi-inversiota voi tapahtua kaksoisemulsion johdosta, mikäli sekoitusaika on pitkä eikä koteloitu pisara poistu dispergoituneesta pisarasta. Jos dispergoituneen faasin pisarat koteloivat tarpeeksi suuren määrän jatkuvan faasin pisaroita, dispergoituneen faasin efektiivinen tilavuusosuus lisääntyy tarpeeksi ja inversio tapahtuu. [28, s. 56; 29, s. 378.]

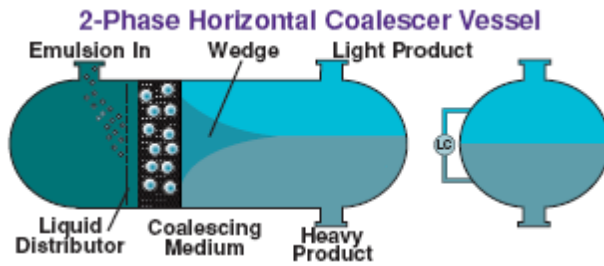
5 Emulsioiden nykyiset hajotusmenetelmät

On olemassa useita erilaisia menetelmiä emulsioiden hajottamiseksi, kuten kemikaalien käyttö, pH-arvon säätäminen, painovoimaan perustuva laskeutus, keskipakovoiman käyttö, suodatus, lämpökäsittely sekä elektrostaattinen erotus [30, s. 173; 31, s. 5420].

Kemikaalien käyttö perustuu pisaroiden välisen nestekalvon ohenemisen tehostamiseen ja kalvon stabiilisuuden vähentämiseen. Kemikaalin tehtävänä on muuttaa rajapinnan reologisia ominaisuuksia ja tehdä epävakaaksi pinta-aktiivisten aineiden stabiloima nestekalvo. Emulsioiden hajottamisaineet voivat olla öljy- tai vesiliukoisia, mutta myös liukoisia molempiin faaseihin. Tehokkaimmat ovat jakautuneet tasan molempiin faaseihin. Emulsioiden hajottamisaineet koostuvat useista komponenteista, kuten esimerkiksi polyamiineista, glykoleista ja fenolihartsista. [32, s. 1141-1142.]

pH-arvon säätäminen perustuu pisaraa ympäröivän jäykän kalvon hajottamiseen. Yleensä osa jäykän kalvon muodostavista aineista koostuu ionisoituvista ryhmistä, joihin voidaan vaikuttaa vesifaasin pH-arvon säädöllä. Tämä vaikuttaa ryhmien ionisaatioon rajapintakalvoihin, aiheuttaen radikaaleja muutoksia kalvon fysikaalisiin ominaisuuksiin sekä joidenkin polaaristen orgaanisten komponenttien liukoisuuteen, muuttaen niitä vesiliukoiseen päin. [33, s. 1358.]

Painovoimaan perustuva laskeutus voidaan toteuttaa, mikäli erotettavilla nesteillä on tarpeeksi suuri tiheysero. Stokesin lain avulla, katso kaava 5, voidaan määrittää pisaran sedimentaationopeus. Laskeutussäiliöt ovat suuria ja viipymäajat pitkiä laminaarivirtauksen sekä pienten pisaroiden laskeutumisen varmistamiseksi. Säiliöt voivat olla vaakatai pystysuoria ja niissä voi olla niin sanottu coalesceri, jotta saavutetaan pisaroiden homogenisoitu jakautuminen. Vaakasuora laskeutussäiliö on esitetty kuvassa 11. [34, s. 1-2.]



Kuva 11. Vaakasuora laskeutussäiliö [34, s. 10].

Keskipakoisvoiman käyttö hajotusmenetelmänä perustuu, kuten edellinenkin menetelmä, erotettavien nesteiden tiheyseroon. Hyvin pienelle pisaralle, jonka laskeutuminen tapahtuu laminaarialueella ($10^{-4} < Re < 0,2$) sedimentaationopeus v voidaan johtaa kiihtyvyyssuhteen (keskipakois- ja painovoiman suhde) ja liikenopeuden kaavoista

$$G = \frac{F_c}{F_g} = \frac{m\omega^2 r}{mg} = \frac{\omega^2 r}{g} \quad (7)$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{18\eta}{\rho_p d_p^2} v = \frac{\omega^2 r}{\rho_p} (\rho_p - \rho) \quad (8)$$

$$v = \frac{(\rho_p - \rho) d_p^2 \omega^2 r}{18\eta} = \frac{\omega^2 r}{g} \cdot v_s \quad (\text{la min aarialue}) \quad (9)$$

joissa r on laitteen säde, ω on kulmanopeus, m on partikkelin massa, ρ_p on sen tiheys, d_p on sen halkaisija, η on fluidin dynaaminen viskositeetti, ρ on sen tiheys ja v_s on hiukkasen sedimentaationopeus maan vetovoimakentässä. Liikenopeuden kaavassa kiihtyvyys on tässä tapauksessa nolla. Mikäli pisan koko kasvaa, jolloin laskeutuminen tapahtuu välialueella ($0,2 < Re < 500$) tai turbulenttisella alueella ($500 < Re < 2 \cdot 10^5$), kaava mukautuu seuraavanlaiseksi

$$v = \left(\frac{\omega^2 r}{g} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{4gd_p(\rho_p - \rho)}{3c_D\rho}} \quad (\text{välialue}) \quad (10)$$

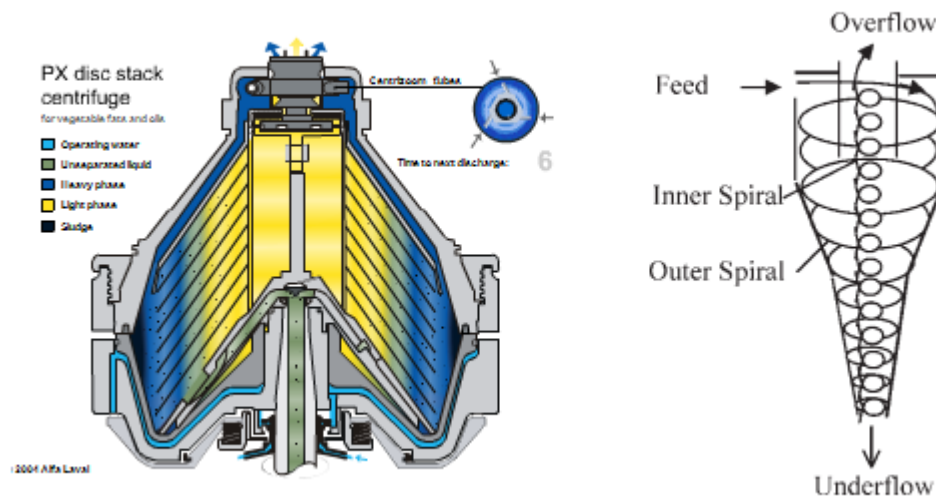
$$v = \left(\frac{\omega^2 r}{g} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \sqrt{\frac{4gd_p(\rho_p - \rho)}{3c_D\rho}} \quad (\text{turbulenttinen alue}) \quad (11)$$

jossa c_D on vastuskerroin. Välialueella vastuskerroin voidaan laskea kaavalla

$$c_D \approx \frac{10}{\sqrt{Re}} \quad (12)$$

ja turbulenttisella alueella vastuskertoimen arvo on noin 0,44 pallomaiselle muodolle. Reynoldsin luku voidaan tarkistaa kaavasta 6. Näiden kaavojen avulla voidaan arvioida sedimentaationopeudet mille tahansa pisarakoolle. [27; 35, s. 1005-1006.]

Lingossa raskaampi neste siirtyy seinämien kautta poistoon ja kevyempi neste ohjautuu lingon keskiosan kautta poistoon. Levylingon toimitaperaiaate on esitetty kuvassa 12, jossa sininen neste on raskaampi ja keltainen kevyempi. [36.]

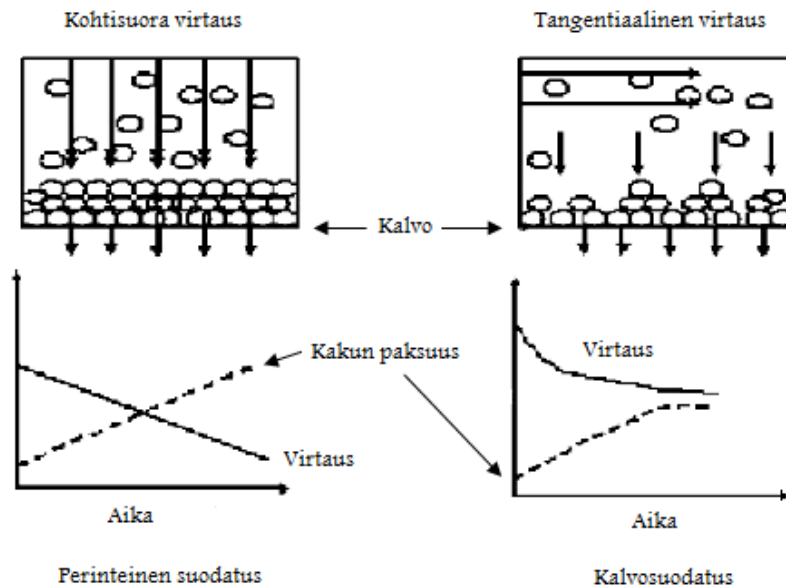


Kuva 12. Lingon ja hydrosyklonin toimintaperaiaate [36; 37, s. 1587].

Hydrosyklonissa emulsio syötetään tangentiaalisesti syklonin yläosaan. Keskipakoisvoima pakottaa raskaamman nesteen hydrosyklonin seinämiin, josta se vaeltaa spiraalimaisesti alaspäin ja poistuu alitteeseen. Kevyempi neste tempautuu mukaan toiseen sisempään spiraaliin, jonka mukana se kulkeutuu ylöspäin syklonissa ja poistuu ylitteeseen. Hydrosyklonin toimintaperaiaate on esitetty kuvassa 12. [37, s. 1586.]

Kalvosuodatuksessa yleisimmät erotusprosessit ovat mikrosuodatus, ultrasuodatus, nanosuodatus sekä käänteisosmoosi. Näille kaikille prosesseille ominainen piirre on hydraulinen paine, joka toimii ajavana voimana massan siirrolle. Kalvon läpäissyttä virtausta kutsutaan permeaatiksi ja pidättyvää virtausta retentaatiksi. Kalvo erottaa liuennut aineet selektiivisesti niiden molaarisen massan tai hiukkaskoon perusteella. Perinteisissä suodatussysteemeissä fluidi on kohtisuorassa suodatuskalvoa vasten, jolloin liuennut aine kerrostuu kalvon pinnalle. Tämä vaatii prosessin keskeyttämistä kalvon puhdistamiseksi tai vaihtamiseksi. Kalvosuodatuksessa fluidi virtaa samansuunta-

sesti membraanikalvon kanssa, jolloin liuennut aine, jolla on tapana kertyä membraanikalvon pinnalle, pyyhkiytyy pois kalvon pinnalta suuren nopeuden ansiosta tehostaen prosessia. Perinteinen suodatus ja kalvosuodatus on esitetty kuvassa 13. [38, s. 537-538.]



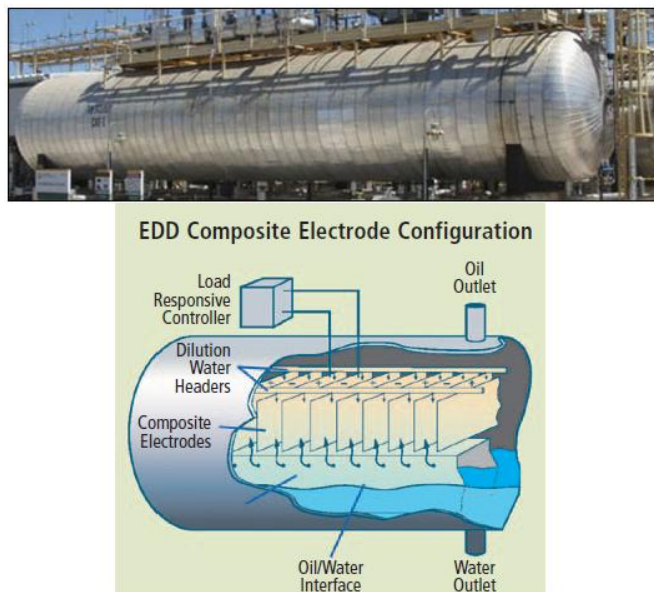
Kuva 13. Perinteinen suodatus ja kalvosuodatus [38, s. 537].

Membraanit voidaan luokitella symmetrisiksi tai asymmetrisiksi, niiden huokoskoosta riippuen. Symmetrisessä membraanissa huokoskoko on yhtenäinen ja asymmetrisessä huokoskoko kasvaa liikuttaessa poispäin membraanin pinnalta. Kaupalliset synteettiset membraanit valmistetaan polymeereistä, jotka koostuvat orgaanisista materiaaleista kuten polyamidista, polysulfonista ja selluloosa-asetaatista tai epäorgaanisista materiaaleista, kuten metallista ja keraamisista materiaaleista. [38, s. 538.]

Lämpökäsittelyssä emulsio voidaan hajottaa joko perinteisellä lämpötilan nostolla tai jäädyttämisellä, joista jälkimmäinen myös tunnetaan nimellä kiteytysmenetelmä. Käytettäessä perinteistä lämpötilan nostoa energiaa siirtyy lämpölähteestä materiaaliin konvektion, johtumisen ja säteilyn avulla. Lämpötilan noston aiheuttamat lämpövaikutukset edesauttavat faasien erottumista. Niin sanotut perinteiset lämpövaikutukset ovat faasi muutokset, lasittuminen, dimensiomuutokset, elasto-plastiset muutokset, haurastumis- ja sitkeytymismuutokset, kemialliset muutokset sekä muut fysikaaliset muutokset, kuten esimerkiksi kuivuminen, erottuminen ja värimuutokset. [39, s. 188; 40; 41, s. 91.]

Kiteytymen menetelmä perustuu systeemin jäähdyttämiseen ja sen sulamiseen, joita toistetaan tarvittava määrä. Öljy-vedessä emulsio on taipuvainen hyvään erotukseen, sillä vesi laajenee jäähdytettäessä. Mikäli dispergoituneet öljypisarat kiteytyvät ennen jatkuvaa faasia, emulsio hajoaa, koska muodostuu verkosto kerääntyneistä kidepisarista, jotka yhdistyvät dispergoituneen faasin sulaessa. Vesi-öljyssä emulsion tarkka erotusperiaate on vielä hämärän peitossa. Erotusperiaatteeksi on esimerkiksi ehdotettu, että vesipisaroiden väliin jäävä öljyfaasikalvo hajoaa, kun vierekkäisten dispergoituneiden pisaroiden jäiset kiteet koskettavat toisiaan, johtaen yhdistymiseen emulsion sulaessa (Aronson ynnä muut). Lin ynnä muut havaitsivat tutkimuksessaan, että erottuminen tapahtuu, mikäli jatkuva faasi kiteytyy ennen dispergoitunutta faasia. [41, s. 91.]

Elektrostaattisessa hajotuksessa synnytetään vahva sähkökenttä emulsion yli, jotta voidaan vaikuttaa dispergoituneiden vesipisaroiden flokkulaatioon ja yhdistymiseen. Mikäli on synnytetty heikko sähkökenttä, pisarat muodostavat lineaarisen ketjumaisen asetelman, mutta eivät yhdisty. Kun tämänkaltaisen sähkökenttä katkaistaan, pisarat palaavat satunnaiseen levinneisyyteen. Yleensä elektrostaattinen hajotus tapahtuu isossa säiliössä, joka on varustettu elektrodeilla. Näistä vähintään yksi on maadoitettu ja toinen on upotettu eristysaineeseen, johon sähköinen potentiaali johdetaan. Sähkökenttä voidaan synnyttää vaihto- tai tasavirralla ja myös pulssittamalla edellä mainittuja. Eräs elektrostaattinen hajotussäiliö on esitetty kuvassa 14. [29, s. 173.; 42, s. 358]



Kuva 14. Eräs elektrostaattinen hajotussäiliö [43].

Elektrostaattisessa hajotuksessa ajatuksena on, että pisaroiden väliset vuorovaikutukset ja synnitetty sähkökenttä johtavat pisaroiden varautumiseen ja kasautumiseen sekä lopulta yhdistymiseen. Erotuksen tarkkoja mekanismeja ei tiedetä, mutta useita mahdollisia mekanismeja on esitetty. Ne sisältävät vuorovaikutuksia, kuten ketjun muodostus, dieleketroforeesi, elektroforeesi, molekyylien välisten sidosten muodostuminen, dipoliyhdistyminen ja satunnainen törmäys. Kaikki esitetyt vuorovaikutukset perustuvat vastakkaisten varausten vetovoimaan, jotka pääasiassa johtuvat polarisaation vaikutuksesta, mutta myös nettovarauksista, mikäli niitä esiintyy. [29, s. 173-177; 42, s. 358.]

6 Emulsioiden uudet hajotusmenetelmät

6.1 Uusien menetelmien esittely

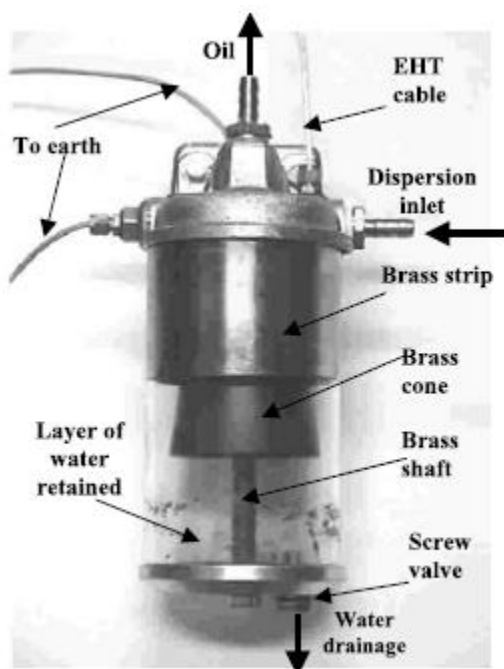
Pienille pisaroille, jotka ovat dispergoituneina toiseen nesteeseen, painovoimaan perustuva hajotus ei ole tehokas, mikäli nesteiden tiheysero on pieni. Muiden mekaanisten erotusmenetelmien käyttö, kuten linkoaminen, voi olla melko kallista. Tämän takia faasien erotus sähköisin menetelmin voi olla hyvä vaihtoehto. Sähköisissä menetelmissä faasien väliset eroavaisuudet johtokyvyssä ja eristysominaisuuksissa voidaan hyödyntää, jotta saadaan tuotettua mahdollisimman korkeita pintavoimia, jotka voivat tehostaa pisaroiden sähköistä yhdistymistä. Sähkökentän käyttö voidaan myös yhdistää toisiin menetelmiin, jolloin voidaan hyödyntää molempien menetelmien parhaat ominaisuudet. Sähkökentän käyttö on yhdistetty paino- ja keskipakovoimaa käyttäviin laitteisiin, suodatukseen, sekoitukseen sekä menetelmiin, jossa käytetään korkeita lämpötiloja ja paineita. [42, s. 357; 44, s. 63.]

Toinen menetelmä, joka voi olla hyvä vaihtoehto nykyisin yleisesti käytössä oleville menetelmille, on säteilytyksen yhdistäminen toiseen erotusmenetelmään. Nämä laitteistot ovat yleensä helposti skaalattavissa eikä säteilylähteessä ole liikkuvia osia. [46, s. 2]

6.2 Sähkökentän ja keskipakovoiman yhdistelmä

Tämä menetelmä soveltuu vesi-öljyssä emulsion erottamiseen ja käytettäväksi myös silloin, kun kasviöljy esiintyy öljyfaasina [44, s. 63, 67].

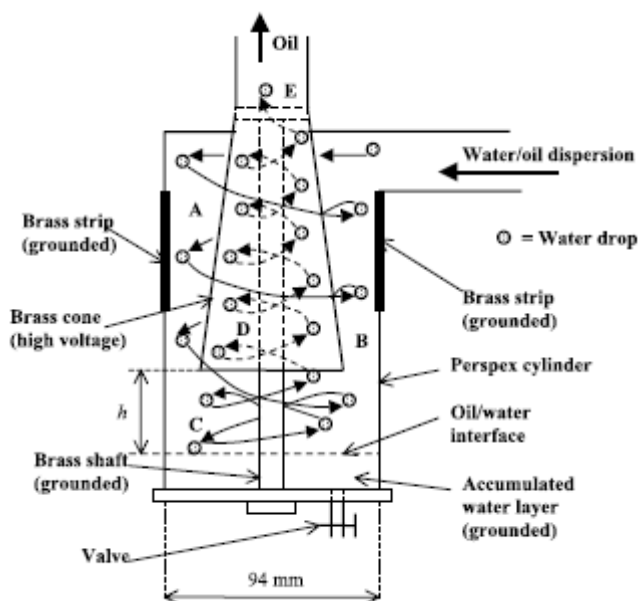
Jotta keskipakovoiman avulla toimivan laitteen sisään voidaan synnyttää sähkökenttä, on laite muokattava ja varustettava elektrodeilla. Eow ja Ghadiri ovat kokeissaan käyttäneet kaupallista standardoitua laitetta, joka on tarkoitettu käytettäväksi öljyn ja veden erotukseen. Muokatussa laitteessa messinkikartio on yhdistetty korkeajännitelähteeseen, jolla on positiivinen polaarisuus. Messinkinauha, joka on kiinni sisäseinässä, sekä messinkiakseli ovat maadoitettuja. Laitteen alaosan vesipoistoon on asennettu venttiili, jotta voidaan säätää kertyvän veden korkeutta. Laitteen rakenne on esitetty kuvassa 15. [44, s. 66.]



Kuva 15. Muokatun laitteen rakenne [44, s. 66].

Koska laitteessa ei ole liikkuvia osia, on emulsion muodostettava tarvittava pyörteinen liike. Näin ollen emulsio syötetään tangentiaalisesti laitteen yläosaan, jolloin syntyy keskipakoinen liike. Tämä pakottaa raskaammat vesipisarot sylinteriseinämää vasten, jossa ne nopeasti yhdistyvät sähkökentän ansiosta. Myös laitteen alaosassa tapahtuu vesipisaroiden yhdistymistä. [44, s. 66.]

Emulsion hajoamiseen johtavat mekanismit ovat pisaroiden varautuminen ja niiden yhdistyminen keskenään, jota seuraa pisara- ja rajapintayhdistyminen. Vesipisaran käyttäytyminen laitteessa on esitetty kuvassa 16. Kuvan alueella A osa pisaroista varautuu joutuessaan kosketuksiin messinkikartion kanssa ja osa polarisoituu. Pisaroiden välistä yhdistymistä on havaittu tällä alueella. Alueella B on havaittu, että keskimääräiset pisarakoot ovat suurempia kuin sisääntulossa. Alueella C pisara liikkuu joko öljy-vesirajapintaan tai siirtyy jatkuvan faasin mukana messinkikartion sisään. Pisarat liikkuvat rajapintaan, mikäli synnytetty sähkökenttä on tarpeeksi korkea. Tämä johtuu sähkökentän synnyttämistä vetovoimista pisaroiden ja rajapinnan välillä. Pisaroiden siirtymistä jatkuvan faasin mukana messinkikartioon esiintyy, mikäli virtausnopeus on kovin suuri. Alueilla D ja E on havaittu pisaroiden yhdistymistä, vaikkakin ne välttävät erotuksen. [44, s. 70.]



Kuva 16. Vesipisaran käyttäytyminen laitteessa [44, s. 73].

Eow ja Ghadiri käyttivät kokeissaan vesijohtovedestä ja auringonkukkaöljystä valmistettua emulsiota. Tämä valmistettiin johtamalla puhdasta öljyä putkeen, johon vesi dispergoitiin. Dispergointi saatiin aikaiseksi pumpaamalla vettä injektioneulan läpi putkeen, jolloin muodostui pieniä vesipisaroita öljyn leikkausvoiman ansiosta. Sähkökenttä synnytettiin pulssittamalla tasavirtaa. Laitteella saavutettiin maksimissaan 93 %:n erotustehokkuus, kun syötön keskimääräinen pisarakoko oli 1,15 mm, käytetty jännite oli 4 kV ja pulssitustaajuus oli 100 Hz. [44, s. 67-75.]

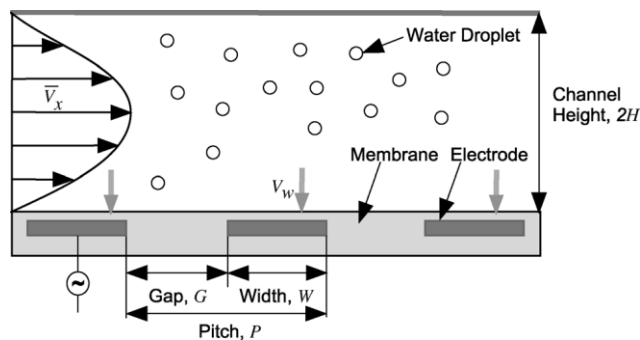
Erotustehokkuus kasvoi, kun sähkökentän voimakkuutta lisättiin, tiettyyn rajaan asti. Tämän rajan yläpuolella tapahtui pisaroiden muodonmuutosta ja hajoamista, aiheuttaen pisarakokojen pienentymistä ja erotustehokkuuden heikkenemistä. Mikäli sähkökenttä pulssitettiin, raja-arvo asettui korkeammalle kuin jatkuvan sähkökentän tapauksessa. Syötön pisarakoolla oli myös vaikutusta erotustehokkuuteen. Pisarakoon kasvaessa myös erotustehokkuus kasvoi. Lisäksi öljy-vesirajapinnan ja messinkikartion välillä on optimietäisyys. Etäisyys vaikuttaa vesipisaroiden yhdistymiseen laitteen alaosassa olevaan vesikerrokseen. [44, s. 76-77.]

6.3 Sähkökentän ja membraanin yhdistelmä

Tämä menetelmä soveltuu vesi-öljyssä emulsion erottamiseen, mikäli vesifaasin osuus on pieni [45, s. 338].

Tässä menetelmässä vaihtovirtaa johdetaan puoliläpäisevään hydrofiiliseen membraaniin, jolloin dielektriforeesia esiintyy membraanilla. Dielektriforeesilla tarkoitetaan vuorovaikutusta indusoidujen dipolien välillä kolloidisissa kerääntymissä, jotka ovat epähomogeenisessa sähkökentässä. Tämä ilmenee partikkeleihin kohdistuvina veto- tai hylkimisvoimina. [46, s.338.]

Jotta virtaa voidaan johtaa membraaniin, on siihen upotettava yhdensuuntaisten mikroelektrodien asetelma. Tämä rakenne on esitetty kuvassa 17. [46, s. 338-339.]



Kuva 17. Membraani, johon on upotettu yhdensuuntaisia mikroelektrodeja. [46, s. 339].

Suodatuksessa käytetään tangentialista virtausta. Kun elektrodeihin johdetaan vaihtovirtajännitettä, niiden muodostama sähkökenttä vetää puoleensa vesipisaroita emulsiosta. Pisaroiden saapuessa membraanin pinnalle ne muodostavat vesikerroksen, josta ne voivat siirtyä membraanin läpi poistuen öljyfaasista. Vesipisaroiden siirtymistä membraanin läpi voidaan tehostaa pienellä imulla permeaattipuolelta. Tämä on myös välttämätöntä, sillä suuri vesimäärä elektrodien päällä voi aiheuttaa sähkökentän heikkenemisen tai oikosulun. [46, s. 338-340.]

Bhattacharjee ynnä muut simuloivat tämän prosessin erotustehokkuutta. He käyttivät taulukossa 1 esitettyjä arvoja. [46, s. 341.]

Taulukko 1. Erotustehokkuuden simuloinnissa käytettyjä arvoja [46, s. 341].

Physical and chemical properties of the system studied

| Property | Value |
|-------------------------------------|--|
| System | Water in decane |
| Droplet radius | 1–2 μm |
| Density of water | 1000 kg/m^3 |
| Specific gravity of medium (decane) | ≈ 1.0 |
| Viscosity of decane | $1.0 \times 10^{-3} \text{ N s}/\text{m}^2$ |
| Temperature | 298 K |
| Boltzmann constant | $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{K}$ |
| Electrode properties | |
| Electrode width | 20–75 μm |
| Electrode pitch | 100 μm |
| RMS voltage range | 50–250 V |
| Frequency | 600–2000 Hz |
| Conductivity of water | $5.0 \times 10^{-8} \text{ S}/\text{m}$ |
| Relative permittivity of water | 78–80 |
| Conductivity of decane | $1.0 \times 10^{-10} \text{ S}/\text{m}$ |
| Relative permittivity of decane | 5–6 |
| Channel dimensions | |
| Channel length | 10 mm |
| Channel height | 0.1–2 mm |
| Volumetric flow rate | 1–6 ml/min |
| Suction velocity | 1×10^{-6} – $6 \times 10^{-5} \text{ m}/\text{s}$ |

Simulointi antoi maksimierotustehokkuudeksi noin 60 %. Tällöin käytettiin jännitettä 100 V, taajuutta 600 Hz ja vesipisaran irrotuskorkeutta noin 44 μm (kanavan sisällä). [46, s. 347.]

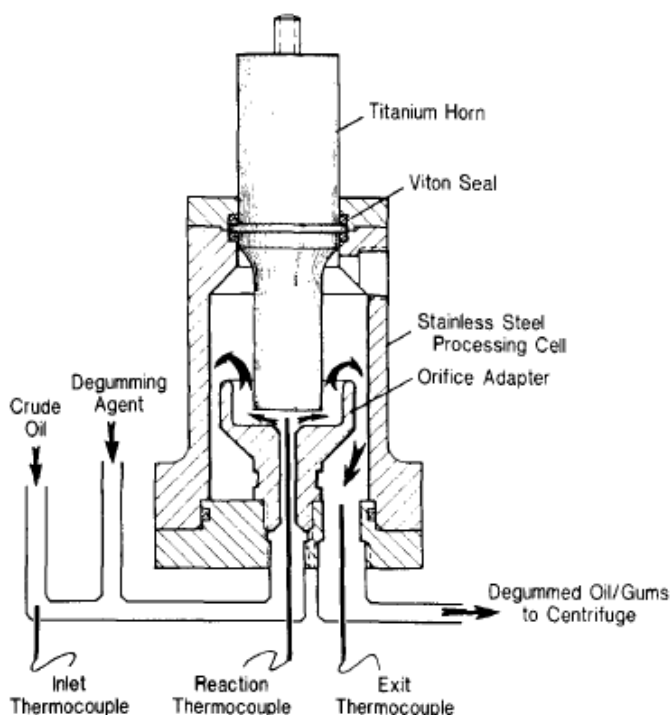
6.4 Ultraääniaaltosäteilytyksen ja nykyisen hajotusmenetelmän yhdistelmä

Tämä menetelmä soveltuu sekä vesi-öljyssä että öljy-vedessä emulsion erottamiseen ja käytettäväksi myös silloin, kun kasviöljy tai eläinrasva esiintyy öljyfaasina [45; 47; 48].

Voima, joka vaikuttaa partikkeliin, pisaraan tai kuplaan äänikentässä, perustuu faasien tiheyseroon sekä nopeuseroon äänen kulkeutumisessa. Primäärinen äänivoima aiheuttaa partikkeleiden siirtymisen seisovassa ääniaaltokentässä ääniaallon solmu tai kupu-kohtiin. Sekundäärinen äänivoima aiheuttaa partikkeleiden välisiä vetovoimia, jotka johtavat partikkeleiden kasaantumiseen tai pisaroiden ja kuplien tapauksessa yhdistymiseen. [45, s. 1.]

Moultonin ja Mountsin tekemissä kokeissa ultraäänisäteilytys yhdistettiin keskipakoisvoiman avulla toimivaan laitteeseen. Ultraäänisäteilytys tapahtui niin sanotussa käsitte-

lykopissa, joka on esitetty kuvassa 18. Tämän jälkeen emulsio siirrettiin linkoon, jossa se hajotettiin. [47, s. 33.]



Kuva 18. Käsittelykoppi, jossa ultraäänisäteilytys tapahtui [47, s. 35].

Tislattu vesi ja vesipohjainen sitruunahappo toimivat limanpoistoaineina. Ultraäänisäteilytyksen tehonsyöttölaitteessa käytettiin tehona 200 W:a. Emulsion viipymäaika käsittelykopiassa oli 0,8 sekuntia ja raakaöljyn (soijapapu) massavirta oli 7,4 kg/h. Emulsio lingottiin heti ultraäänisäteilytyksen jälkeen 45 minuutin ajan kierrosnopeudella 2000 rpm. [47, s. 34.]

Tulokset osoittivat, että alhainen teho poisti tehokkaasti fosforia, kun taas korkeampi poisti voimakkaasti limaa emulsiosta. Tulokset on esitetty taulukossa 2. Öljykokeen D kohdalla tuote kerättiin talteen ensimmäisessä kokeessa äänitorven tehon ollessa päällä ja myöhemmässä äänitorven tehon ollessa pois päältä. Öljykokeen E kohdalla toiminnan järjestys oli käänteinen. [47, s. 35.]

Taulukko 2. Moultonin ja Mountsin kokeiden tulokset [47, s. 35-36].

| Continuous Ultrasonic Degumming of Crude Soybean Oils ^a | | | | | |
|--|------|------------------|-------|--------------------------|-----|
| Oil | Temp | Agent | Crude | Phosphorus content (ppm) | |
| | | | | Degummed | |
| | | | | Sonic Energy | |
| | | | | W | W/O |
| A | 33C | 1.6% Water | 528 | 11 | — |
| A | 33C | 1.6% Water | 528 | 8 | — |
| B | 30C | 1.5% Water | 800 | 35 | — |
| B | 30C | 1.6% Water | 800 | 46 | — |
| C | 33C | 2.5% Citric acid | 500 | 7 | 119 |
| D | 33C | 2.5% Citric acid | 664 | 12 | 342 |
| D | 33C | 2.5% Citric acid | 664 | 17 | 379 |
| D | 33C | 2.5% Water | 664 | 54 | 405 |
| E | 30C | 2.5% Water | 446 | 38 | 52 |
| E | 30C | 2.5% Water | 446 | 30 | 49 |

^aAll degumming experiments at 200 watts power.Continuous Ultrasonic Degumming vs Batch Degumming of Crude Soybean Oils^a

| | Crude & degummed | | | | Degummed/bleached | |
|---|------------------|----------|-----------|-----------|-------------------|----------|
| | FFA % | P ppm | Fe ppm | Mg ppm | FFA % | P ppm |
| Oil A | 0.5 | 528 | 5.8 | 65.6 | — | — |
| Batch citric acid degum @ 60C | 0.4 | 13 | 2.4 | 2.6 | 0.3 | 5 |
| Batch water degum @ 60C | 0.5 | 11 | 0.8 | 0.7 | 0.3 | 6 |
| Continuous ultrasonic water degum @ 33C | 0.3 | 11 | 2.1 | 0.1 | 0.3 | 6 |
| Oil B | 0.8 | 800 | 6.2 | 73.1 | | |
| Batch water degum @ 60C | 0.6 | 94 | 3.0 | 21.2 | 0.5 | 38 |
| Continuous ultrasonic water degum @ 33C | 0.6 | 35 | 2.1 | 13.8 | 0.5 | 19 |

^aRepresentative analyses for comparative purposes.

Varadarajin on kehittänyt ja patentoinut menetelmän, jossa emulsio hajotetaan ultraäänisäteilytyksellä. Hänen menetelmässään emulsiota säteilytetään ultraäänellä, jonka energia on välillä 25-500 W/cm². Tämän jälkeen faasit erotetaan toisistaan esimerkiksi linkoamalla, laskeuttamalla tai käyttämällä elektrostaattista erotusta, ja lopuksi erotetut faasit otetaan talteen. Emulsioon voidaan myös lisätä hajottamisaineita ennen säteilytystä tai sen aikana. Keksintöä voidaan myös soveltaa olemassa oleviin putkistoihin, joissa hajotettava emulsio kulkee. Tässä tapauksessa säteilylähde kiinnitetään putkistoon kohtaan, jonka jälkeen olemassa oleva erotusvaihe sijaitsee. [48]

6.5 Mikroaaltosäteilytyksen ja nykyisen hajotusmenetelmän yhdistelmä

Tämä menetelmä soveltuu sekä vesi-öljyssä että öljy-vedessä emulsion erottamiseen ja käytettäväksi myös silloin, kun kasviöljy tai eläinrasva esiintyy öljyfaasina [49].

Mikroaaltosäteilytyksen aiheuttama reaktion nopeutuminen ja emulsion hajotus johtuu aaltojen vuorovaikutuksista materiaalin kanssa. Uskotaan, että nämä johtavat lämpövaikutuksiin ja niin sanottuihin erityisiin vaikutuksiin, jotka eivät ole kokonaan lämpövaikutuksia ja joiden olemassaoloa ei ole pystytty todistamaan. Lämpövaikutukset on esitetty alla, joista viimeinen on niin sanottu erityinen vaikutus. [49.]

Emulsion lämpeneminen johtuu vuorovaikutuksista aaltojen ja materiaalin välillä, jotka aiheuttavat sekä ionien että indusoitujen ja pysyvien molekyylidipolien liikkumisen. Mikroaaltolämmityksen aikana säteily läpäisee materiaalin siten, että tapahtuu lämmönsiirtoa materiaalin sisästä sen ulkopintaa kohden. Tämä alentaa jatkuvan faasin viskositeettia, edistään pisaroiden kosketusta, mikäli kyseessä on vesi-öljyssä emulsio. Lämpötilan nousu voi myös alentaa rajapinnassa olevien jäykkien kalvojen viskositeettia, edistään pisaroiden yhdistymistä. Mikroaaltojen synnyttämä molekylaarinen pyörintä neutralisoi dispergoitujen pisaroiden zeta potentiaalia, alentaen ionisten pinta-aktiivisten aineiden aiheuttamaa stabilisaatiota. Vesi-öljyssä emulsion vesipisaroiden mikroaaltojen absorbointi aiheuttaa sisäisen paineen pisaroissa, mikä johtaa dispegoituneen faasin laajenemiseen ja rajapintakalvojen paksuuden pienentymiseen. [49.]

Coutinhon ynnä muut ovat kehittäneet ja patentoineet menetelmän, jossa mikroaaltosäteilytys yhdistetään esimerkiksi linkoamiseen, laskeutukseen tai suodatukseen. Menetelmässä säteilytys voi tapahtua ennen tai samanaikaisesti olemassa olevan erotusmenetelmän kanssa. Heidän suorittamiensa kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 3. [49.]

Taulukko 3. Coutinhon ynnä muiden suorittamien kokeiden tulokset [49].

| Test | Emulsion Initial Properties ^(a) | | | | Aqueous phase Properties | | Operation | | Demulsification |
|------|--|------------|------------|------------|--------------------------|------|-----------------------|-----------|------------------------|
| | WC % | D(0.5), µm | D(0.9), µm | D(4.3), µm | Salinity mg NaCl/L water | pH | Conditions Temp, ° C. | Energy kJ | Performance final WC % |
| T1 | 25 | 6.1 | 15.3 | 7.2 | 0 | 7.0 | 80 | 303 | 24.9 |
| T2 | 35 | 8.5 | 22.7 | 10.3 | 0 | 7.0 | 80 | 174 | 27.4 |
| T3 | 45 | 3.5 | 16.7 | 7.3 | 0 | 7.0 | 80 | 143 | 17.0 |
| T4 | 45 | 19.6 | 53.0 | 23.5 | 30,000 | 7.0 | 80 | 50 | 24.7 |
| T5 | 45 | 22.5 | 62.4 | 26.9 | 15,000 | 7.0 | 80 | 61 | 23.6 |
| T6 | 45 | 5.6 | 26.5 | 10.3 | 0 | 9.5 | 80 | 122 | 20.2 |
| T7 | 45 | 22.1 | 59.5 | 28.0 | 0 | 12.0 | 80 | 100 | 12.5 |
| T8 | 45 | 15.3 | 42.1 | 23.4 | 30,000 | 9.5 | 80 | 47 | 28.5 |
| T9 | 45 | 16.1 | 53.3 | 22.6 | 30,000 | 12.0 | 80 | 45 | 45.0 |
| T10 | 45 | 20.6 | 64.0 | 26.9 | 0 | 7.0 | 95 | 156 | 8.2 |
| T11 | 45 | 16.9 | 59.5 | 24.3 | 0 | 7.0 | 130 | 255 | 2.6 |

^(a)D(0.5) means the DSD median, D(0.9) means the diameter below which 90% of the water drops are represented and D(4.3) means the DSD volumetric average diameter Influence of WC on the demulsification performance

Tuloksista voidaan nähdä, että pH-arvolla, suolapitoisuudella ja lämpötilalla on vaikutusta erotustehokkuuteen. Näin ollen jokaiselle emulsiolle on tehtävä edellä mainittujen parametrien optimiarvojen määrittäminen ennen menetelmän mahdollista käyttöönottamista, kuten menetelmässä myös mainitaan [49].

7 Yhteenveto

Insinööriyön tarkoituksena oli selvittää, pystytäänkö tekninen rasva puhdistamaan sähköisen menetelmän avulla. Kirjallisuushaun antamien tuloksien perusteella kävi ilmi, että tekninen rasva ja vesi voidaan erottaa toisistaan sähköistä menetelmää käyttäen. Se, miten menetelmät vaikuttavat epäpuhtauspitoisuuksiin, ei kuitenkaan ilmennyt tuloksista.

Suolanpoisto rasvaöljyistä perustuu siihen, että vesiliukoiset tai vesiliukoiksi muutetut epäpuhtaudet poistuvat veden mukana. Ensin tehdään luja emulsio, jotta suolojen aineensiirto öljystä veteen maksimoituu. Seuraavaksi emulsio rikotaan suolanpoistimessa elektrostaattisesti. [50.]

Selvitystä pitäisi jatkaa kokeellisella osalla, josta kävisi ilmi sähkökentän vaikutus epäpuhtauspitoisuuksiin. Kokeita voitaisiin suorittaa itse rakennetulla laitteistolla tai vuokratulla laitteistolla. Testauslaitteistoja tarjoavia yrityksiä ovat muun muassa Intertek, Zeton ja Cameron. Liitteessä 1 on esitetty muun muassa edellä mainittujen yritysten verkkosivuosoitteet.

Lähteet

- 1 Neste Oil Oyj:n historia. Verkkosivu. <<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,163>>. Luettu 21.2.2011.
- 2 Neste Oil Oyj lyhyesti. Verkkosivu. <<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,2,107,2999>>. Luettu 21.2.2011.
- 3 Neste Oil Oyj:n tuotantolaitokset. Verkkosivu. <<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,12271>>. Luettu 21.2.2011.
- 4 Neste Oil Oyj:n tuotteet. Verkkosivu. <<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,63,310>>. Luettu 21.2.2011.
- 5 Neste Oil Oyj:n Porvoon jalostamo. Verkkosivu. <<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,12271,12280>>. Luettu 21.2.2011.
- 6 Neste Oil Oyj:n Singaporen NExBTL-diesellaitos. Verkkosivu. <<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,12271,14087>>. Luettu 11.3.2011.
- 7 Komissio perustaa kestävien biopolttoaineiden sertifiointijärjestelmän. Verkkosivu. <<http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=MEMO/10/247&format=HTML&aged=1&language=FI&guiLanguage=en210211>>. 10.6.10. Luettu 21.2.2011.
- 8 Mäkinen, T., Sipilä, K. & Nylund, N. O. 2005. Liikenteen biopolttoaineiden tuotanto- ja käyttömahdollisuudet Suomessa. Verkkodokumentti. <<http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2005/T2288.pdf>>. Luettu 21.2.2011.
- 9 Aakko, P., Harju, T., Linnaila, R. & Rantanen, L. 2005. NExBTL - Biodiesel fuel of the second generation. Verkkodokumentti. <http://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:D3anODg2ViYJ:www.nesteoil.com/binary.asp%3FGUID%3D136CE854-38DE-45A3-887D-0B1B6E5E2D06+Presentation+NExBTL+%E2%80%93+Biodiesel+fuel+of+the+second+generation&hl=fi&gl=fi&pid=bl&srcid=ADGEESjpTWFebabyjrc7ey2a_n6Lp6QqCsqt1KixCSEi7xvGyDu3X_eEh-aKHkS_A_fpbFRfnAxzYdFpMRyhqIGFcxbXEW-spfltn0S8Bu1L6Ns7tzdcIQPrdytX0W7dBSzy-uDnk0Ji5&sig=AHIEtbQrBHTqP7k5BHcIC-csoZqwE42FiA>. Luettu 22.2.2011.
- 10 Tähtinen, Anna. 2007. Biodieselin valmistus kasviöljyistä vaihtoesteröimällä. Kandidaatintutkielma. Helsingin yliopisto.
- 11 Neste Green 100 –diesel – huippupolttoaine moderneille huippumoottoreille. 2010. Verkkosivu. <<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,88,10630,7849,14094>>. 25.5.2010. Luettu 21.2.2011.
- 12 Keskinen, K., Senior Associate, Laakkonen, M., Researcher & Solantie J., Steering manager, Licensor Services. 2010. Neste Oil Oyj & Neste Jacobs, Porvoo. Aloituspalaveri 25.11.2010.
- 13 Siitonen, J. & Stade, S. 2006. Nesteen biodieselprosessi. Verkkodokumentti. <<http://www3.lut.fi/webhotel/teke/kklemola/2006-NExBTL.pdf>>. 24.4.2006. Luettu 21.2.2011.

- 14 Pyylampi, Olli. NExBTL-prosessin powerpoint esitys. Neste Oil Oyj:n sisäinen dokumentti. Luettu 24.2.2011.
- 15 Virtanen, Suvi. 2005. Biodieselin valmistus Fischer–Tropsch-synteesillä. Verkko-dokumentti. <<http://www3.lut.fi/webhotel/teke/kklemola/2005biodiesel-FT.pdf>>. 20.4.2005. Luettu 22.2.2011.
- 16 André, António. 2009. Investigation of the stability and separation of water-in-oil emulsions. Insinööritö (Master of science). University of Stellenbosch.
- 17 Karbstein, H., Schubert, H. 1995. Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions. Chemical Engineering and Processing. 34/1995, s. 205-211.
- 18 André, V., Fernandez, P., Kühnle, A., Rieger, J. 2004. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. Colloid and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects. 251/2004, s. 53-58.
- 19 Chen, G., Tao, D. 2005. An experimental study of stability of oil-water emulsion. Fuel Processing Technology. 86/2005, s. 499-508.
- 20 Ruckenstein, Eli. 1996. Microemulsions, macroemulsions, and the Bancroft rule. Langmuir. 12/1996, s. 6351-6353.
- 21 Diffuusio. 2006. Verkkosivu. Solunetti. <<http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/diffuusio/2/>>. Luettu 23.2.2011.
- 22 Spiecker, Paul. 2001. The impact of asphaltene chemistry and solvation on emulsion and interfacial film formation. North Carolina State University.
- 23 Abismail, B., Canselier, J.P., Delmas, H., Gourdon, C., Wilhelm, A.M. 1999. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. Ultrasonics Sonochemistry. 6/1999, s. 75-83.
- 24 Peña, Alejandro. 2003. Dynamic aspects of emulsion stability. Rice University.
- 25 Liao, Y., Lucas, D. 2010. A literature review on mechanisms and models for the coalescence process of fluid particles. Chemical Engineering Science. 65/2010, s. 2851-2864.
- 26 Brownian motion. 2001. Verkkosivu. <<http://www.worsleyschool.net/science/files/brownian/motion.html>>. Luettu 23.2.2011.
- 27 Huttu, Marja-Terttu. 2010. Mekaaniset prosessit 1. Luentomoniste. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 28 Agterof, W., Groeneweg, F., Jaeger, P., Janssen, J., Klahn, J., Wieringa, J. 1998. On the mechanism of the inversion of emulsions. Trans IChemE. 76(A)/1998, s. 55-63.
- 29 Vaessen, G., Stein, H. 1995. The applicability of catastrophe theory to emulsion phase inversion. Journal of Colloid and Interface Science. 176/1995, s. 378-387.

- 30 Eow, J., Ghadiri, M., Shafir, A., Williams, T. 2001. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the current understanding. *Chemical engineering journal*. 84/2001, s. 173-192.
- 31 Manan, Z., Mustapa, A., Siang, L. 2009. Development of a new process for palm oil refining based of supercritical fluid extraction technology. *Industrial & Engineering Chemistry research*. 48/2009, s. 5420-5426.
- 32 Wasan, D., Kim, Y. 1996. Effect of demulsifier partitioning on the destabilization of water-in-oil emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry research*. 35(4)/1996, s. 1141-1149.
- 33 Coutinho, R., Fortuny, M., Melo, R., Nele, M., Oliveira, C., Santos, A. 2007. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions. *Energy & Fuels*. 21/2007, s. 1358-1364.
- 34 Liquid-liquid coalescer design manual. Verkkosivu. <<http://www.acsseparations.com/Files/Downloads%20Page%20PDFs/Product%20Design%20Manuals/Coalescer%20Manual/ACSI%20Liquid-Liquid%205-31-06rev.pdf>> Luettu 14.3.2011.
- 35 Barnwal, J., Majumder, A., Yerriswamy, P. 2003. The "fish-hook" phenomenon in centrifugal separation of fine particles. *Minerals Engineering*. 16/2003, s. 1005-1007.
- 36 Alfa Laval linko. 2011. Verkkosivu. <<http://www.alfalaval.com/solution-finder/products/bd-series/pages/howitworks.aspx?Source=http%3a%2f%2fwww.alfalaval.com%2fsolutionfinder%2fproducts%2fPages%2fdefault.aspx%3ftype%3dProductCategory%26firstItemID%3d31a25892-c588-4bd8-b033-8bb18ec8aa16>>. Luettu 14.3.2011.
- 37 Bai, Z., Wang, H. 2007. Crude oil desalting using hydrocyclones. *Trans IChemE*. 85(A12)/2007, s. 1586-1590.
- 38 Basso, R., Chiu, M., Coutinho, C., Gonçalves, L., Ribeiro, A., Viotto, L. 2009. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. *Food Research International*. 42/2009, s. 536-550.
- 39 Nour, A., Nour, A., Yunus, R. 2010. Demulsification of water in oil emulsions by microwave heating technology. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 62/2010, s. 188-193.
- 40 Thermal effects on material. 2011. Verkkosivu. <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/ot1/Thermal%20effects%20on%20materials.htm#_Toc108347962>. Luettu 15.3.2011.
- 41 Ghosh, S., Rousseau, D. 2009. Freeze-thaw stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 339/2009, s. 91-102.
- 42 Eow, J., Ghadiri, M. 2002. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology. *Chemical Engineering Journal*. 85/2002, s. 357-368.

- 43 Cameron Process Systems, oil solutions. 2010. Verkkosivu. <<http://www.c-a-m.com/Forms/Product.aspx?Division=PRS&ProdID=c1578649-ae9e-4484-9656-d13163fdd3c1>>. Luettu 16.3.2011.
- 44 Eow, J., Ghadiri, M. 2002. Electrocoalesce-separators for the separation of aqueous drops from a flowing dielectric viscous liquid. *Separation and Purification Technology*. 29/2002, s. 63-77.
- 45 Pangu, Gautam. 2006. Acoustically aided coalescence of droplets in aqueous emulsions. *Filosofiatohtorin tutkinto*. Case Western Reserve University.
- 46 Bhattacharjee, S., Masliyah, J., Molla, S. 2005. Simulations of a dielectrophoretic membrane filtration process for removal of water droplets from water-in-oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 287/2005, s. 338-350.
- 47 Moulton, K., Mounts, T. 1990. Continuous ultrasonic degumming of crude soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 67(1)/1990, s. 33-38.
- 48 Varadaraj, Ramesh. 2003. Demulsification of water-in-oil emulsions. US 6 555 009.
- 49 Coutinho, R., Heredia, M., Santos, A., De Souza, M. 2010. Method for the microwave treatment of water-in-oil emulsions. US 7 705 058 B2
- 50 Solantie, Juha. Steering manager, Licensor Services. 2011. Neste Oil Oyj, Porvoo. Kommentointi 29.3.2011.

Testauslaitteistojen valmistajia

Intertek (Alankomaat)

www.intertek.com/testing/pilot-plant/

(öljytuotteet)

www.intertek.com/testing/catalysts/pilot-plant/biofuels

(uusiutuvat poltto-

aineet)

Zeton (Canada/Alankomaat)

www.zeton.com/site/oil-gas/sample-projects.html

(öljytuotteet)

www.zeton.com/site/bioenergy-biofuels.html

(uusiutuvat polttoaineet)

Cameron (USA)

<http://www.c-a->

[m.com/forms/Division.aspx?Division=PRS&Text=Process+Systems&Group=DPS](http://www.c-a-m.com/forms/Division.aspx?Division=PRS&Text=Process+Systems&Group=DPS)

Vanha NATCO, joka yhdistyi muiden yritysten kanssa Cameroniksi. NATCO:n vanhoilla sivustoilla (eivät toimi enää) ja muilla sivustoilla mainitaan, että silloisella NATCOLla oli laaja testauslaitteisto. On siis mahdollista, että nykyinen Cameron tarjoaa testausmahdollisuuksia, vaikka en sen sivustoilta mainintaa löytänytäkään.

KMPS (USA)

<http://www.modularprocess.com/biodiesel.htm>

(uusiutuvat polttoaineet)

Equilon Technology

Testauslaitteistoja öljytuotteille. Verkkosivustoja ei löytynyt, mutta viite yrityksestä löytyi sivustolta <http://www.coqa-inc.org/20010531.htm>

Mahdollisesti myös

De Smet Ballestra

<http://www.desmetgroup.com/randd.html#Anchor-Preparation-23240>

Yritys, joka tarjoaa rasva- ja öljyteollisuuden testauslaitteistoja.